

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 831 160

(21) N° d'enregistrement national : 02 13211

(51) Int Cl⁷ : C 03 C 25/32, C 08 J 5/08, F 21 V 7/22 // F 21 W
101:02, 101:10

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 23.10.02.

(30) Priorité : 23.10.01 JP 01324777.

(71) Demandeur(s) : ASAHI FIBER CLASS COMPANY
LIMITED — JP et KOITO MANUFACTURING CO LTD
— JP.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.04.03 Bulletin 03/17.

(72) Inventeur(s) : NINO YOSHIROU, ENDOU HIDEKI,
IIZUKA MĀNABU, DAICHO HISAYOSHI, TANAKA
HIDEKI et YOSHIMOTO YUJI.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(74) Mandataire(s) : CABINET MALEMONT.

(54) FILS DE BASE COUPES ET PRODUIT MOULE D'UN MELANGE A MOULER EN VRAC DE RESINE DE
POLYESTER INSATURE LES EMPLOYANT.

(57) La présente invention a pour objet des fils de base
coupés comprenant un agent d'ensimage imprégnant des
fils de base de verre coupés, à utiliser pour un produit moulé
d'un BMC de résine de polyester insaturé, caractérisés en
ce que l'agent d'ensimage comprend une résine d'uréthane,
une résine d'acétate de vinyle et un agent de couplage sila-
ne, et en ce que le rapport en masse de la résine d'uréthane
à la résine d'acétate de vinyle est de 30/ 70 à 70/ 30.

FR 2 831 160 - A1



La présente invention concerne des fils de base coupés en verre (appelés ci-après "CS") à utiliser pour un produit moulé d'un mélange à mouler en vrac (BMC), dont la résine formant matrice contient un polyester insaturé à titre de composant principal ; elle concerne également un produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé comprenant lesdits fils de base.

Les fibres de verre sont largement utilisées en tant que fibres de renforcement pour la production de FRP (matière plastique renforcée par ses fibres). Dans un but industriel, les fibres de verre sont utilisées sous la forme de fils de base constitués de fibres de verre, comprenant un certain nombre de fibres de verre issues de filières, lesquelles fibres sont disposées en faisceau, dans de nombreux cas. Il est courant d'avoir un agent d'ensimage comprenant un agent de couplage silane et un agent filmogène, appliqué sur ceux-ci pour empêcher une rupture des fils de base ou un peluchage durant leur manipulation ou leur procédé de production (procédé pour la formation de fils de base), de façon à améliorer ainsi le rendement opérationnel et pour améliorer l'affinité pour la résine. Les fils de base constitués de fibres de verre ainsi produits sont séchés et utilisés en tant que fibres de renforcement de résine. Et un mélange à mouler en vrac (BMC) ayant des fibres de verre dispersées dans une résine, obtenu par malaxage uniforme de produits découpés de fils de base, (fils de base coupés, appelés ci-après simplement "CS") avec une résine, est couramment utilisé en tant que matériau de moulage pour produire des FRP. Ce produit moulé d'un BMC est largement utilisé pour diverses applications, en raison d'avantages tels que la résistance mécanique, la résistance à la chaleur, la stabilité dimensionnelle, etc.

En particulier pour un produit moulé devant être utilisé pour un miroir réfléchissant d'un phare devant

être monté par exemple sur des automobiles, il est courant d'employer une résine thermodurcissable, car il est nécessaire qu'elle résiste à la chaleur élevée générée par la lampe, et d'utiliser un produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé, produit dont la résine formant matrice comprend un polyester insaturé à titre de composant principal.

En tant que tel produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé, par exemple le document JP-A-5-293823 décrit, en tant que produit moulé d'un BMC ayant une résistance élevée tout en conservant les excellentes caractéristiques d'un produit moulé préparé par le procédé de moulage utilisant un BMC, un produit moulé d'un BMC dans lequel des fils de base coupés en verre obtenus par découpe d'un fil de base en verre obtenu par mise en faisceau d'un groupe de filaments de verre ayant un agent d'ensimage déposé sur la surface, sont utilisés en tant que matériau de renforcement, le nombre de filaments de verre constituant les fils de base coupés de verre non fibrillés étant d'au moins 0,1 % par rapport au nombre total de filaments de verre, et la solubilité dans le styrène de l'agent d'ensimage étant de préférence d'au plus 40 %, et la durée d'imprégnation de la résine de polyester insaturé étant de l'ordre de 10 minutes.

Toutefois, quand le produit moulé d'un BMC est utilisé par exemple pour le miroir réfléchissant pour lampes susmentionné, un apprêt est appliqué en revêtement sur la surface du produit moulé d'un BMC après moulage et ensuite un dépôt de métal en phase vapeur est appliqué à titre de film réfléchissant. Par conséquent, après dépôt d'un apprêt sur la surface du produit moulé, un niveling et un durcissement à la chaleur sont requis, en conséquence de quoi le produit moulé est exposé à une température élevée, d'au moins 100°C. Par conséquent, il est nécessaire qu'un excellent lissé soit maintenu même à

une telle température élevée.

Toutefois, si le produit moulé d'un BMC est chauffé après application en revêtement de l'apprêt, il arrive parfois que, du fait de l'augmentation de température par 5 le chauffage, des bulles d'air présentes au sein du produit moulé se dilatent et migrent vers la surface du produit moulé, en formant ainsi des défauts d'aspect sur la surface. En d'autres termes, quand des bulles d'air se forment à la surface du produit moulé, le film de 10 revêtement d'apprêt est poussé vers le haut par ces bulles pour former des défauts analogues à des bulles, ce qui nuit à l'aspect extérieur et conduit à une diminution du rendement du procédé de dépôt en phase vapeur.

Ces bulles d'air peuvent être attribuées à l'air 15 contenu entre les CS et la résine formant matrice, et on pense qu'elles sont formées par le mécanisme suivant, en fonction du degré de la propriété d'imprégnation par la résine formant matrice des CS ou de la nature de l'agent d'ensimage pour amener les CS en faisceaux.

Tout d'abord, dans le cas où le composant d'ensimage 20 pour les CS est rigide, la résine formant matrice ne pénètre pas suffisamment à l'intérieur des CS, en conséquence de quoi la mouillabilité entre les filaments et la résine formant matrice ne peut pas être adéquatement assurée à l'intérieur des CS. Par conséquent, une couche 25 d'air va être présente à l'interface entre les filaments et la résine formant matrice et va former des bulles d'air quand elle est soumise à un traitement à la chaleur.

En tant que tel agent d'ensimage rigide, on peut 30 mentionner par exemple une résine d'uréthane. Dans le cas où la résine formant matrice est une résine de polyester insaturé, on emploie habituellement un monomère de styrène à titre d'agent de réticulation typique, mais une résine d'uréthane est relativement difficilement soluble dans ce 35 monomère de styrène. Par conséquent, la résine d'uréthane

tend à être rigide en tant qu'agent d'ensimage et donc tend à contenir des bulles d'air.

Par conséquent, avec le produit moulé d'un BMC tel que décrit dans le document JP-A-5-293823 ci-dessus, bien 5 que la résistance puisse être améliorée par ajustement du nombre de filaments de verre constituant les fils de base coupés de verre non fibrillés de façon qu'il soit d'au moins 0,1 % et ajustement de la solubilité de l'agent d'ensimage dans le styrène de façon qu'elle soit d'au plus 10 40 %, il y a comme problème que la solubilité de l'agent d'ensimage est insuffisante, et, par conséquent, on ne peut pas assurer une mouillabilité adéquate entre la résine formant matrice et les filaments au sein des CS, et l'incorporation de bulles d'air ne peut pas être évitée.

15 D'autre part, si le composant d'ensimage pour les CS est assoupli afin d'améliorer la mouillabilité (la propriété d'imprégnation) entre les CS et la résine formant matrice, les CS vont se séparer en monofilaments durant le malaxage avec la résine formant matrice. Par 20 cette séparation en monofilaments, le volume du produit malaxé augmente, et de l'air va être incorporé parmi les filaments. L'air ainsi incorporé dans le matériau ne peut pas être complètement éliminé au moment du moulage et va rester dans le produit moulé résultant, en formant ainsi 25 des défauts analogues à des bulles d'air.

En outre, en ce qui concerne la question de la résistance, si la mouillabilité des CS est améliorée, la résistance à la flexion va être améliorée, mais il va se poser comme problème que l'on va observer une 30 détérioration de la résistance aux chocs.

En tant que tel agent d'ensimage souple, on peut mentionner par exemple une résine d'acétate de vinyle. La résine d'acétate de vinyle est très soluble dans un monomère de styrène, en conséquence de quoi la mouillabilité entre les CS et la résine formant matrice va 35

être améliorée, mais, par le phénomène susmentionné, des bulles d'air sont toujours susceptibles de se former, et la résistance aux chocs va aussi être détériorée.

Au vu de ce qui précède, afin de faire en sorte que
5 le matériau de moulage BMC, dont la résine formant matrice contient une résine de polyester insaturé à titre de composant principal, ne contienne pas de bulles d'air tout en conservant une résistance mécanique, l'agent d'ensimage pour les CS doit avoir une mouillabilité appropriée avec
10 la résine formant matrice et les filaments respectifs dans les CS et avoir une bonne intégrité sans augmentation de volume dû à une absence liaison, résultant en monofilaments, durant le malaxage du BMC. Toutefois, avec
15 les agents d'ensimage conventionnels, il est impossible de satisfaire simultanément aux deux exigences.

Par conséquent, un objet de la présente invention est de mettre à disposition d'une part, des CS ayant une bonne intégrité et une mouillabilité appropriée avec une résine formant matrice contenant un polyester insaturé à titre de composant principal, de façon à pouvoir obtenir un produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé exempt de bulles d'air au niveau de sa surface même à une température élevée et ayant une excellente propriété de résistance aux chocs et d'autre part, un produit moulé
25 d'un BMC de polyester insaturé employant ces CS.

Afin de résoudre les problèmes ci-dessus, les fils de base coupés de la présente invention sont des fils de base coupés constitués de fils de base en verre imprégnés d'un agent d'ensimage, pour être utilisés pour un produit moulé
30 d'un BMC de résine de polyester insaturé, l'agent d'ensimage comprenant une résine d'uréthane, une résine d'acétate de vinyle et un agent de couplage silane, et le rapport en masse de la résine d'uréthane à la résine d'acétate de vinyle étant de 30/70 à 70/30.

35 Ainsi, l'agent d'ensimage comprend une résine

d'uréthane et une résine d'acétate de vinyle en un rapport prescrit, grâce à quoi une mouillabilité appropriée peut être obtenue entre la résine formant matrice et les filaments respectifs dans les CS, et en même temps 5 l'augmentation de volume par séparation en monofilaments durant le malaxage du BMC peut être empêchée. Par conséquent, il est possible d'empêcher la formation de bulles d'air à la surface d'un produit moulé d'un BMC obtenu par utilisation d'une résine de polyester insaturé 10 à titre de matrice, même à une température élevée. En outre, la mouillabilité entre la résine formant matrice et les filaments respectifs dans les CS va être appropriée, grâce à quoi on peut obtenir un produit moulé d'un BMC ayant une excellente résistance aux chocs.

15 En outre, dans un mode de réalisation préféré des fils de base coupés de la présente invention, la résine d'uréthane susmentionnée comprend un composant isocyanate et un composant polyol, à titre de composants principaux, et le composant isocyanate contient au moins un élément 20 choisi dans l'ensemble constitué par le dicyclohexylméthane-4,4-diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate et le tolylène diisocyanate, et le composant polyol contient au moins un élément choisi dans l'ensemble constitué par un polyester 25 polyol fait d'un polybutylène adipate ou d'un polyhexaméthylène adipate, et un polyéther polyol fait d'un polyoxypropylène polyol ou d'un polyoxybutylène polyol.

Par utilisation de la résine d'uréthane comprenant un 30 tel composant isocyanate et un composant polyol, la rigidité de la résine d'uréthane va être réduite, et la résine d'uréthane va être gonflée de façon appropriée par le monomère de styrène, en conséquence de quoi une mouillabilité appropriée peut être obtenue entre la résine 35 formant matrice et les filaments respectifs, et en même

temps une fibrillation excessive des CS est empêchée, en conséquence de quoi l'incorporation de bulles d'air durant le malaxage peut être empêchée.

Dans un autre mode de réalisation préféré des fils de base coupés de la présente invention, la résine d'acétate de vinyle susmentionnée contient des groupes silanol. Avec ces groupes silanol, la résine d'acétate de vinyle va être gonflée de façon appropriée, en conséquence de quoi il est possible d'empêcher la séparation des CS en monofilaments plus que nécessaire par suppression de la solubilité dans le monomère de styrène, et la mouillabilité entre la résine formant matrice et les monofilaments va être améliorée, en conséquence de quoi il est possible d'empêcher la formation de bulles d'air dans le produit moulé.

Dans encore un autre mode de réalisation préféré des fils de base coupés de la présente invention, l'agent de couplage silane susmentionné est du type amino et/ou du type acrylique, grâce à quoi l'adhérence entre les CS et la résine formant matrice va être améliorée, et l'incorporation de bulles d'air peut être efficacement empêchée.

Dans encore un autre mode de réalisation préféré des fils de base coupés de la présente invention, dans un test de solubilité de l'agent d'ensimage, la proportion de la masse de l'agent d'ensimage après son immersion dans un monomère de styrène pendant 60 minutes, à la masse de l'agent d'ensimage avant immersion, est de 3 à 25 %. Quand la solubilité est située à l'intérieur de cette plage, la mouillabilité des CS va être maintenue à un niveau approprié, en conséquence de quoi la formation de bulles d'air dans le produit moulé peut être empêchée.

Dans encore un autre mode de réalisation préféré des fils de base coupés de la présente invention, dans un test de dilatation de l'agent d'ensimage, la longueur d'un film

de l'agent d'ensimage ayant un rapport d'aspect de 4/1 après son immersion dans un monomère de styrène pendant 60 minutes, est de 1,5 à 2,5 fois la longueur dans la direction longitudinale du film avant l'immersion. Si le
5 degré de dilatation est situé à l'intérieur de cette plage, il est possible d'empêcher la séparation des CS en monofilaments plus que nécessaire, et la mouillabilité entre la résine formant matrice et les monofilaments va être améliorée, en conséquence de quoi il est possible
10 d'empêcher la formation de bulles d'air dans le produit moulé.

Dans encore un autre mode de réalisation préféré des fils de base coupés de la présente invention, dans un test d'intégrité de fils de base, des fils de base coupés
15 contenant l'agent d'ensimage, la proportion de l'augmentation de volume des fils de base coupés après leur immersion et leur agitation dans de l'acétone pendant 250 secondes, par rapport au volume avant l'immersion ne dépasse pas 30 %. Quand la propriété d'ensimage est située
20 à l'intérieur de cette plage, il est possible d'empêcher la séparation des CS en monofilaments plus que nécessaire, en conséquence de quoi il est possible d'empêcher la formation de bulles d'air dans le produit moulé.

Dans encore un autre mode de réalisation préféré des
25 fils de base coupés de la présente invention, dans un test d'intégrité de fil de base, des fils de base coupés contenant l'agent d'ensimage, la masse de peluche restant sur un tamis ayant des ouvertures de 4 mm après agitation des fils de base coupés avec des billes d'acier dans un
30 secoueur à peinture pendant 5 minutes, ne dépasse pas 1 %, par rapport à la quantité des fils de base coupés introduits. Si la propriété d'ensimage entre à l'intérieur de cette plage, le produit peut être transporté sans formation de peluche dans les tuyaux, et on peut obtenir
35 une bonne efficacité de manipulation, et il se produit peu

de fibrillation au stade initial avant malaxage. Par conséquent, la progression de la fibrillation des fils de base au moment du malaxage avec la résine formant matrice peut être contrôlée, et, en résultat, il est possible 5 d'empêcher la formation de bulles d'air dans le produit moulé.

D'autre part, le produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé de la présente invention est un produit moulé d'un BMC, qui est moulé par utilisation des fils de 10 base coupés susmentionnés et qui comprend 100 parties en masse d'une résine formant matrice, contenant une résine de polyester insaturé à titre de composant principal, et de 30 à 150 parties en masse des fils de base coupés. Il est ainsi possible d'obtenir un produit moulé d'un BMC qui 15 a une excellente résistance mécanique et qui est exempt de la formation de bulles d'air à la surface du produit moulé même s'il est exposé à une température élevée après le moulage.

Dans un mode de réalisation préféré du produit moulé 20 d'un BMC de résine de polyester insaturé de la présente invention, dans un test de renflement du produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé, le nombre de renflements à la surface du produit moulé est de zéro quand la surface du produit moulé est revêtue d'un apprêt, 25 opération suivie d'un chauffage pendant 60 minutes dans une atmosphère à 180°C. Le produit moulé est ainsi exempt de formation de bulles d'air à la surface du produit moulé même s'il est exposé à une température élevée après le moulage.

Dans un autre mode de réalisation préféré du produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé de la 30 présente invention, le produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé est obtenu par moulage par injection, et il est destiné à être utilisé pour un miroir réfléchissant pour lampes. Ce produit moulé est exempt de 35

formation de bulles d'air à la surface du produit moulé même quand il est exposé à une température élevée après le moulage, et il est particulièrement adapté en tant que produit moulé où une surface lisse pour dépôt en phase vapeur est requise, comme un miroir réfléchissant pour lampes.

Dans encore un autre mode de réalisation préféré du produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé de la présente invention, la résistance du produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé moulé par moulage par injection est telle que, dans le test de résistance à la flexion et de résistance aux chocs Izod tel que stipulé dans la norme JIS K6911, la résistance à la flexion est d'au moins 65 MPa, et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est d'au moins 60 J/m. Il est ainsi possible d'obtenir un produit moulé qui est excellent non seulement en ce qui concerne la prévention de formation de bulles d'air mais aussi en ce qui concerne les propriétés mécaniques telles que la résistance à la flexion et la résistance aux chocs. Par conséquent, le produit moulé de la présente invention peut être utilisé de manière appropriée même en un endroit où les vibrations sont importantes, comme cela est le cas d'un miroir réfléchissant pour lampes par exemple pour automobiles.

On va maintenant décrire la présente invention en détail par référence aux modes de réalisation préférés. On va tout d'abord décrire les CS contenant l'agent d'ensimage de la présente invention.

Les CS de la présente invention sont des fils de base coupés de verre qui contiennent, à titre d'agent d'ensimage, une résine d'uréthane, une résine d'acétate de vinyle et un agent de couplage silane, et dans lesquels le rapport en masse de la résine d'uréthane à la résine d'acétate de vinyle est de 30/70 à 70/30.

En tant que fibres de verre, on peut en employer des

classiques, et en tant que composition de verre, on peut mentionner par exemple le verre A, le verre E, le verre ECR, le verre S ou le verre AR. On préfère en particulier employer des fibres de verre ayant la composition du verre 5 E, qui est bon marché et couramment utilisé.

La résine d'uréthane n'est pas particulièrement limitée, mais comprend de préférence un composant isocyanate et un composant polyol, à titre de composants principaux, et on préfère en particulier que le composant 10 isocyanate contienne au moins un élément choisi dans l'ensemble constitué par le dicyclohexylméthane-4,4-diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate et le toylène diisocyanate, et que le composant polyol contienne au moins un élément choisi dans 15 l'ensemble constitué par un polyester polyol fait d'un polybutylène adipate ou d'un polyhexaméthylène adipate, et un polyéther polyol fait d'un polyoxypropylène polyol ou d'un polyoxybutylène polyol.

En tant que résine d'acétate de vinyle, on peut en 20 employer une classique, et elle n'est pas particulièrement limitée. Toutefois, on emploie de préférence un type réticulé, parce que la solubilité dans le styrène est faible. En particulier, on peut employer de façon 25 particulièrement préférable une résine d'acétate de vinyle de type réticulé contenant des groupes silanol, car sa solubilité dans un monomère de styrène est faible, et elle est de nature à gonfler.

Il est essentiel que l'agent d'ensimage de la 30 présente invention contienne la résine d'uréthane et la résine d'acétate de vinyle en un rapport en masse situé dans la plage allant de 30/70 à 70/30, de préférence de 40/60 à 60/40, de façon qu'on obtienne une mouillabilité appropriée entre la résine formant matrice et les filaments respectifs dans les CS, et qu'il soit possible 35 en même temps d'empêcher une augmentation de volume due à

une séparation en monofilaments durant le malaxage du BMC.

Si la quantité de la résine d'uréthane est inférieure à 30 %, ou si la quantité de la résine d'acétate de vinyle dépasse 70 %, le composant d'ensimage pour les CS tend à 5 se ramollir, et les CS tendent à se séparer en monofilaments durant le malaxage avec la résine formant matrice, en conséquence de quoi le volume du produit malaxé tend à augmenter, et de l'air va être incorporé parmi les filaments, ce qui est indésirable. En outre, si 10 la quantité de la résine d'uréthane dépasse 70 %, ou si la quantité de la résine d'acétate de vinyle est inférieure à 30 %, le composant d'ensimage tend à être rigide, et la résine formant matrice tend à pénétrer difficilement à 15 l'intérieur des CS, en conséquence de quoi on ne peut pas assurer une mouillabilité adéquate entre la résine formant matrice et les filaments à l'intérieur des CS, et une couche d'air est susceptible d'être présente à l'interface entre la résine formant matrice et les filaments, ce qui est indésirable. En outre, la quantité de l'agent 20 d'ensimage en tant que total de la résine d'uréthane et de la résine d'acétate de vinyle, à appliquer est de préférence de 0,2 à 2,0 parties en masse pour 100 parties en masse des fibres de verre.

Ainsi, conformément à la présente invention, la 25 résine d'acétate de vinyle qui est soluble dans un monomère de styrène servant d'agent de réticulation pour une résine de polyester insaturé, et la résine d'uréthane qui n'est pas soluble mais qui gonfle dans un monomère de styrène, sont mélangées en les quantités prescrites, en 30 conséquence de quoi on peut obtenir une mouillabilité appropriée entre la résine formant matrice et les filaments respectifs dans les CS, et en même temps il est possible d'empêcher une augmentation de volume due à une séparation en monofilaments durant le malaxage du BMC. Par 35 conséquent, il est possible d'empêcher la formation de

bulles d'air à la surface d'un produit moulé d'un BMC, obtenu par utilisation d'une résine de polyester insaturé formant matrice, même s'il est exposé à une température élevée.

5 En outre, l'agent d'ensimage de la présente invention contient un agent de couplage silane. L'agent de couplage silane n'est pas particulièrement limité, et on peut mentionner par exemple un agent de couplage silane ayant au moins un groupe alcoxy choisi dans l'ensemble constitué
10 par un groupe méthoxy et un groupe éthoxy, et au moins un groupe fonctionnel réactif choisi dans l'ensemble constitué par un groupe amino, un groupe vinyle, un groupe acrylique, un groupe méthacrylique, un groupe époxy, un groupe mercapto, un atome d'halogène et un groupe
15 isocyanate. Un agent de couplage de type amino ayant un groupe amino ou un agent de couplage acrylique ayant un groupe acrylique est particulièrement préféré, et on préfère davantage utiliser les deux ensemble. La quantité de l'agent de couplage est de préférence de 0,1 à 1,0
20 partie en masse, pour 100 parties en masse de l'agent d'ensimage.

On va maintenant décrire la solubilité et le degré de gonflement de l'agent d'ensimage. Dans la présente invention, quand l'agent d'ensimage a les propriétés de
25 test suivantes, on peut obtenir une mouillabilité appropriée entre la résine formant matrice et les filaments respectifs dans les CS, et il est aussi possible d'empêcher une augmentation de volume due à une séparation en monofilaments durant le malaxage du BMC.

30 Tout d'abord, l'agent d'ensimage de la présente invention est de préférence tel que, dans un test de solubilité de l'agent d'ensimage, la proportion de la masse de l'agent d'ensimage après son immersion dans un monomère de styrène pendant 60 minutes, à la masse de
35 l'agent d'ensimage avant l'immersion, soit de 3 à 25 %.

Ici, le test de solubilité dans la présente invention concerne la solubilité dans un monomère de styrène servant d'agent de réticulation pour une résine de polyester insaturé, et la solubilité peut influencer la 5 mouillabilité des CS vis-à-vis de la résine formant matrice. De façon spécifique, on introduit 50 g de CS et 100 g du monomère de styrène dans un récipient en polyéthylène et on laisse reposer à la température ambiante pendant 60 minutes, au bout desquelles on retire 10 les CS, et la solubilité est représentée par une valeur numérique qui correspond à la proportion de la quantité d'agent d'ensimage déposé, réduite par comparaison avec la quantité déposée initiale.

Si la proportion ci-dessus est inférieure à 3 %, 15 l'imprégnation avec la résine tend à être inadéquate, la résistance à la flexion du produit moulé d'un BMC tend à être faible, et la possibilité d'inclusion d'air au niveau des parties non imprégnées va avoir tendance à être élevée, ce qui est indésirable. Si elle dépasse 25 %, 20 l'imprégnation avec la résine tend à être excessive, en conséquence de quoi la résistance aux chocs tend à être faible, ce qui est indésirable.

En outre, l'agent d'ensimage de la présente invention est de préférence tel que, dans un test de dilatation de 25 l'agent d'ensimage, la longueur d'un film de l'agent d'ensimage, ayant un rapport d'aspect de 4/1 après son immersion dans un monomère de styrène pendant 60 minutes, soit 1,5 à 2,5 fois la longueur dans la direction longitudinale du film avant l'immersion.

30 Ici, le test de dilatation dans la présente invention concerne le degré de gonflement dans un monomère de styrène servant d'agent de réticulation pour une résine de polyester insaturé, et ce degré de gonflement peut influencer la difficulté de séparation des CS durant le 35 malaxage avec la résine formant matrice. De façon

spécifique, on coule l'agent d'ensimage sur une plaque plate pour former un film de revêtement en bande ayant une épaisseur de 0,1 mm, une largeur de 10 mm et une longueur de 40 mm, et on laisse le film de revêtement reposer dans 5 un sécheur à 120°C pendant une heure pour éliminer complètement l'humidité, puis on l'immerge dans 50 g d'un monomère de styrène pendant 60 minutes à la température ambiante, et le degré de gonflement est représenté par une valeur numérique qui est la proportion de gonflement dans 10 la direction longitudinale.

Si la proportion ci-dessus est inférieure à 1,5, la résistance à la flexion du produit moulé tend à être médiocre et la possibilité d'inclusion d'air au niveau des parties non imprégnées tend à être élevée, ce qui est 15 indésirable. Si elle dépasse 2,5, la résistance aux chocs du produit moulé tend à être médiocre, ce qui est indésirable.

L'agent d'ensimage de la présente invention est appliqué quand un certain nombre de fibres de verre 20 retirées d'une filière et ayant un diamètre de 6 à 23 µm sont mises en faisceau par un procédé connu. Le fil de base de verre ainsi obtenu va être coupé à une longueur appropriée pour donner des CS. La longueur des CS n'est pas particulièrement limitée, mais est de préférence 25 située dans la plage allant de 1,5 à 25 mm.

On va maintenant décrire le test d'intégrité de fil de base, des CS. Dans la présente invention, les CS contenant l'agent d'ensimage ont de préférence les propriétés de test suivantes, grâce auxquelles aucune 30 bulle d'air ne va être incorporée durant le moulage, et on peut obtenir d'excellentes propriétés mécaniques.

Premièrement, dans un test d'intégrité de fil de base, des fils de base coupés contenant l'agent d'ensimage de la présente invention, la proportion de l'augmentation 35 de volume des fils de base coupés après leur immersion et

leur agitation dans de l'acétone pendant 250 secondes, par rapport au volume avant l'immersion, de préférence ne dépasse pas 30 %.

Ici, le test d'intégrité de fil de base par immersion dans de l'acétone dans la présente invention est tel que l'on mesure l'assemblage ou l'intégrité des CS en mesurant l'encombrement des CS dans l'acétone, de façon à modifier la facilité d'inclusion d'air durant le malaxage des CS avec la résine formant matrice. De façon spécifique, on place 20 g de CS dans 200 cm³ d'acétone et on agite pendant 250 secondes au moyen d'une secoueuse, puis on mesure les volumes de CS avant et après le traitement pour déterminer la proportion de l'augmentation de volume.

Si la proportion de l'augmentation de volume dépasse 30 %, les CS tendent à se séparer en filaments et donc incorporent des bulles d'air, durant le malaxage avec la résine, ce qui est indésirable.

En outre, on préfère que, dans un test d'intégrité de fil de base, des fils de base coupés contenant l'agent d'ensimage, la masse de peluche restant sur un tamis ayant des ouvertures de 4 mm après agitation des fils de base coupés avec des billes d'acier dans une secoueuse à peinture pendant 5 minutes ne dépasse pas 1 %, par rapport à la quantité des fils de base coupés introduits.

En d'autres termes, dans la présente invention, il est aussi possible de mesurer l'assemblage ou l'intégrité des CS avec un tel test d'intégrité de fil de base au moyen d'une secoueuse à peinture, de façon à quantifier la facilité d'inclusion d'air durant le malaxage des CS avec la résine formant matrice. Ici, le test d'intégrité de fil de base au moyen d'une secoueuse à peinture dans la présente invention est tel qu'on introduit 500 g de CS dans un récipient cylindrique ayant une capacité de 980 cm³ et on ajoute cinq billes d'acier de 45 g pièce, puis on agite à grande vitesse pendant 5 minutes, après quoi on

obtient la proportion de la masse de peluche restant sur un tamis ayant des ouvertures de 4 mm, par rapport à la quantité de CS introduits.

Si la masse de la peluche ci-dessus dépasse 1 %, la peluche est susceptible de se former durant le transport du produit, et tend à boucher les tuyaux, et les CS tendent à être facilement fibrillées, et par conséquent les CS tendent à être facilement fibrillées quand elles sont malaxées avec la résine, ce qui est indésirable.

On va maintenant décrire le produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé, qui est moulé par utilisation des CS ci-dessus.

Dans le produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé de la présente invention, la résine formant matrice comprend un polyester insaturé, un monomère polymérisable ayant une double liaison dans sa molécule, servant d'agent de réticulation pour durcir le polyester insaturé, et une résine thermoplastique dans le but de supprimer le retrait durant le durcissement du polyester insaturé. La résine de polyester insaturé est telle que la Tg (température de transition vitreuse) du produit moulé durant le durcissement du polyester insaturé soit d'au moins 150°C, de préférence d'au moins 160°C.

Le monomère polymérisable peut par exemple être un monomère de styrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, le méthacrylate de méthyle, le p-méthylstyrène, le phtalate de diallyle ou l'isophtalate de diallyle. Ces monomères polymérisables peuvent être utilisés seuls ou en combinaison sous la forme d'un mélange de deux d'entre eux ou plus.

La résine thermoplastique peut par exemple être un copolymère de type styrène, un polyéthylène, un poly(chlorure de vinyle), un poly(acétate de vinyle), un poly(méthacrylate de méthyle), un copolymère de type poly(méthacrylate de méthyle), une résine ABS modifiée,

une polycaprolactone ou un polyuréthane modifié. En particulier, on préfère, du point de vue de la dispersibilité, du faible retrait et de la rigidité, une résine acrylique (y compris un copolymère) telle qu'un 5 poly(méthacrylate de méthyle) ou un copolymère de poly(méthacrylate de méthyle), ou une résine de type acétate de vinyle (y compris un copolymère) telle qu'un poly(acétate de vinyle ou un copolymère de styrène/acétate de vinyle).

10 Le rapport de composition de la résine formant matrice ci-dessus est de préférence tel que, dans 100 parties en masse de la résine formant matrice, le polyester insaturé représente de 30 à 60 parties en masse, le monomère polymérisable représente de 25 à 60 parties en 15 masse et la résine thermoplastique représente de 8 à 35 parties en masse, et, mieux encore, le polyester insaturé représente de 35 à 50 parties en masse, le monomère polymérisable représente de 37 à 50 parties en masse, et la résine thermoplastique représente de 10 à 25 parties en 20 masse.

En ce qui concerne le rapport des CS à la résine formant matrice dans le produit moulé d'un BMC de polyester insaturé de la présente invention, on préfère que les CS soient présentes en une quantité de 30 à 150 25 parties en masse pour 100 parties en masse de la résine formant matrice.

Si la quantité de CS est inférieure à 30 parties en masse, le renforcement par les fibres tend à être inadéquat, et la résistance mécanique tend à être faible, 30 ce qui est indésirable. Si elle dépasse 150 parties en masse, des CS non imprégnées avec la résine formant matrice vont être présentes, en conséquence de quoi l'inclusion d'air dans le matériau BMC tend à être importante, conduisant ainsi à une détérioration de la 35 propriété de surface du produit moulé d'un BMC, à un

moussage durant le traitement par un apprêt et à une détérioration de la fluidité, ce qui détériore la propriété de moulage du BMC.

Pour le produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé de la présente invention, un catalyseur de durcissement peut convenablement être employé pour amorcer la réaction de durcissement de la résine de polyester insaturé. A titre d'un tel catalyseur de durcissement, on emploie de préférence un peroxyde organique tel que le peroxybenzoate de t-butyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle, le peroxyisopropylcarbonate de t-butyle, le 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-triméthylsiloxane. Le catalyseur de durcissement peut être employé de préférence en une quantité de 0,5 à 5,0 parties en masse, mieux encore de 1,0 à 4,0 parties en masse, pour 100 parties en masse de la résine formant matrice.

Dans le produit moulé d'un BMC de résine de polyester de la présente invention, on peut incorporer diverses charges minérales connues dans ce domaine. A titre de telles charges minérales, on peut mentionner par exemple le carbonate de calcium, le mica, le talc, le graphite, le noir de carbone, l'amiante et l'hydroxyde d'aluminium. On préfère en particulier incorporer du carbonate de calcium ayant une granulométrie moyenne de 0,2 à 20 µm en une quantité de 230 à 380 parties en masse pour 100 parties en masse de la résine formant matrice. Il est ainsi possible d'assurer la fluidité appropriée requise pour effectuer le moulage par injection afin d'obtenir un produit moulé d'un BMC de résine de polyester.

En outre, pour le produit moulé d'un BMC de résine de polyester de la présente invention, on peut utiliser un agent de démoulage interne afin de retirer facilement du moule le produit moulé à faible pouvoir de retrait. En tant que tel agent de démoulage, on peut par exemple employer de préférence un sel métallique d'un acide gras

tel que le stéarate de zinc, le stéarate de magnésium, le stéarate de calcium ou le stéarate d'aluminium. La quantité est de préférence de 2 à 10 parties en masse, mieux encore de 3 à 8 parties en masse, pour 100 parties en masse de la résine formant matrice. Si elle est d'au moins 2 parties en masse, le retrait hors du moule peut être effectué de façon stable sans formation de fissures ou analogues dans le produit moulé, et si elle ne dépasse pas 10 parties en poids, l'application en revêtement d'un apprêt sur la surface du produit moulé peut être facilement effectuée, et la propriété de niveling et l'adhérence du revêtement peuvent être adéquatement assurées.

En outre, on peut aussi incorporer au produit moulé d'un BMC de résine de polyester de la présente invention, selon les besoins, un pigment et un épaississant tel que l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de calcium.

En tant que procédé de moulage pour le produit moulé d'un BMC de polyester insaturé de la présente invention, on peut employer par exemple un moulage par injection, un moulage par transfert ou un moulage par injection-compression.

Le produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé obtenu par moulage par injection est de préférence tel que, dans le test de résistance à la flexion et de résistance aux chocs Izod tel que stipulé dans la norme JIS K6911, la résistance à la flexion soit d'au moins 65 MPa, et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé soit d'au moins 60 J/m. Il est ainsi possible non seulement d'empêcher la formation de bulles d'air mais aussi d'obtenir un produit moulé ayant d'excellentes propriétés mécaniques telles que la résistance à la flexion et la résistance aux chocs. Par conséquent, le produit moulé de la présente invention peut de manière appropriée être employé en un emplacement où

les vibrations sont vigoureuses, comme cela est par exemple le cas d'un miroir réfléchissant pour lampes par exemple pour automobiles.

En outre, le produit moulé ci-dessus est de 5 préférence tel que, dans un test de renflement du produit moulé, le nombre de renflements à la surface du produit moulé soit de zéro quand la surface du produit moulé est revêtue d'un apprêt, opération suivie d'un chauffage pendant 60 minutes dans une atmosphère à 180°C.

Ici, le test de renflement de la présente invention 10 indique le nombre de défauts d'aspect analogues à des bulles formés sur 900 cm² de la surface du produit moulé, quand un matériau de revêtement du type acrylique ou du type polybutadiène, servant d'apprêt, est appliqué en 15 revêtement sur une épaisseur de 10 à 20 µm sur la surface du produit moulé, par revêtement par pulvérisation, opération suivie d'un durcissement à 180°C pendant 60 minutes, et on considère que ce nombre est le nombre de renflements.

Quand le nombre de renflements est de zéro, il est 20 possible d'obtenir un produit moulé d'un BMC ayant un effet suffisant pour empêcher la formation de bulles d'air même quand on l'utilise pour le miroir réfléchissant pour lampes susmentionné.

Le produit moulé de la présente invention ainsi 25 obtenu peut être utilisé pour diverses applications. Toutefois, il est employé de façon particulièrement appropriée en tant que produit moulé pour un miroir réfléchissant pour lampes par exemple pour automobiles, 30 puisque aucune bulle d'air ne va être formée même quand il est exposé à une température élevée après moulage, comme mentionné ci-dessus, et le lissé de surface peut être maintenu même quand un apprêt est appliqué en revêtement sur le produit moulé.

On va maintenant décrire la présente invention plus 35

en détail par référence à des exemples. Toutefois, on doit comprendre que la présente invention n'est en aucune façon limitée à ces exemples spécifiques.

Exemple 1

5 On prépare un agent d'ensimage comprenant 3,4 parties en masse d'une résine d'acétate de vinyle, 3,4 parties en masse d'une résine d'uréthane dans laquelle le composant isocyanate est le dicyclohexylméthane diisocyanate ($H_{12}MDI$) et le composant polyol est le polyhexaméthylène adipate (HPA), 0,2 partie en masse d'un agent de couplage silane de type amino et 0,2 partie en masse d'un agent de couplage silane acrylique.

10 15

Ensuite, par un procédé habituel, on met en faisceau 1000 fibres de verre ayant un diamètre de 13 μm , retirées d'une filière, tout en y appliquant l'agent d'ensimage ci-dessus, pour former un fil de base de verre, et on découpe ce fil de base de verre pour obtenir des CS de l'Exemple 1 ayant une longueur de 6 mm.

20 En outre, on malaxe 90 parties en masse des CS avec une matière première comprenant 38 parties en masse d'un polyester insaturé, 16 parties en masse d'une résine thermoplastique (une résine de type poly(méthacrylate de méthyle)), 46 parties en masse d'un monomère de styrène, 6 parties en masse d'un agent de démoulage interne (stéarate de zinc), 0,4 partie en masse d'un épaississant (oxyde de magnésium), 3 parties en masse d'un catalyseur (peroxybenzoate de t-butyle) et 260 parties en masse d'une charge minérale (carbonate de calcium ayant une granulométrie moyenne de 5 μm), conformément à un procédé habituel, et on obtient un produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé au moyen d'un procédé de moulage par injection.

25 30

Exemple 2

35 On obtient des CS de l'Exemple 2 dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1 sauf que, parmi les

composants de la résine d'uréthane, le composant isocyanate devient le toylène diisocyanate, et le composant polyol devient le polyoxypropylène glycol. En outre, on soumet les CS à un moulage d'un BMC dans les 5 mêmes conditions que dans l'Exemple 1, pour obtenir un produit moulé d'un BMC de l'Exemple 2.

Exemple 3

On obtient des CS de l'Exemple 3 dans les mêmes 10 conditions que dans l'Exemple 1, sauf que la résine d'acétate de vinyle passe à 4,4 parties en masse, et la résine d'uréthane passe à 2,4 parties en masse. En outre, on soumet les CS à un moulage d'un BMC dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, pour obtenir un produit moulé d'un BMC de l'Exemple 3.

15 Exemple 4

On obtient des CS de l'Exemple 4 dans les mêmes 20 conditions que dans l'Exemple 1, sauf que la résine d'acétate de vinyle passe à 2,4 parties en masse, et la résine d'uréthane passe à 4,4 parties en masse. En outre, on soumet les CS à un moulage d'un BMC dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, pour obtenir un produit moulé d'un BMC de l'Exemple 4.

Exemple 5

On obtient des CS de l'Exemple 5 dans les mêmes 25 conditions que dans l'Exemple 1 sauf que, parmi les composants de la résine d'uréthane, le composant isocyanate devient le xylylène diisocyanate, et le composant polyol devient le polycarbonate-polyol. En outre, on soumet les CS à un moulage d'un BMC dans les 30 mêmes conditions que dans l'Exemple 1, pour obtenir un produit moulé d'un BMC de l'Exemple 5.

Exemple Comparatif 1

On obtient des CS de l'Exemple Comparatif 1 dans les 35 mêmes conditions que dans l'Exemple 1 sauf que, dans l'agent d'ensimage de l'Exemple 1, on n'utilise pas de

résine d'acétate de vinyle, et la résine d'uréthane passe à 6,8 parties en masse. En outre, on soumet les CS à un moulage d'un BMC dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, pour obtenir un produit moulé d'un BMC de 5 l'Exemple Comparatif 1.

Exemple Comparatif 2

On obtient des CS de l'Exemple Comparatif 2 dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1 sauf que, dans 10 l'agent d'ensimage de l'Exemple 1, on n'utilise pas de résine d'uréthane, et la résine d'acétate de vinyle passe à 6,8 parties en masse. En outre, on soumet les CS à un moulage d'un BMC dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, pour obtenir un produit moulé d'un BMC de 15 l'Exemple Comparatif 2.

Exemple Comparatif 3

On obtient des CS de l'Exemple Comparatif 3 dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1 sauf que, dans 20 l'agent d'ensimage de l'Exemple 1, la résine d'acétate de vinyle passe à 1,4 partie en masse et la résine d'uréthane passe à 5,4 parties en masse (acétate de vinyle/résine d'uréthane = 2/8). En outre, on soumet les CS à un moulage d'un BMC dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, pour obtenir un produit moulé d'un BMC de l'Exemple 25 Comparatif 3.

Exemple Comparatif 4

On obtient des CS de l'Exemple Comparatif 4 dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1 sauf que, dans 30 l'agent d'ensimage de l'Exemple 1, la résine d'acétate de vinyle passe à 5,4 parties en masse et la résine d'uréthane passe à 1,4 partie en masse (acétate de vinyle/résine d'uréthane = 8/2). En outre, on soumet les CS à un moulage d'un BMC dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, pour obtenir un produit moulé d'un BMC de l'Exemple Comparatif 4.

Exemple Comparatif 5

On malaxe 28 parties en masse des CS de l'Exemple 1 avec une matière première comprenant 38 parties en masse d'un polyester insaturé, 16 parties en masse d'une résine thermoplastique (une résine de type poly(méthacrylate de méthyle)), 46 parties en masse d'un monomère de styrène, 6 parties en masse d'un agent de démolage interne (stéarate de zinc), 0,4 partie en masse d'un épaississant (oxyde de magnésium), 3 parties en masse d'un catalyseur (peroxybenzoate de t-butyle) et 260 parties en masse d'une charge minérale (carbonate de calcium ayant une granulométrie moyenne de 5 µm), conformément à un procédé habituel, et on obtient un produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé de l'Exemple Comparatif 5 au moyen d'un procédé de moulage par injection.

Exemple Comparatif 6

On malaxe 155 parties en masse des CS de l'Exemple 1 avec une matière première comprenant 38 parties en masse d'un polyester insaturé, 16 parties en masse d'une résine thermoplastique (une résine de type poly(méthacrylate de méthyle)), 46 parties en masse d'un monomère de styrène, 6 parties en masse d'un agent de démolage interne (stéarate de zinc), 0,4 partie en masse d'un épaississant (oxyde de magnésium), 3 parties en masse d'un catalyseur (peroxybenzoate de t-butyle) et 260 parties en masse d'une charge minérale (carbonate de calcium ayant une granulométrie moyenne de 5 µm), conformément à un procédé habituel, et on obtient un produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé de l'Exemple Comparatif 6 au moyen d'un procédé de moulage par injection.

Exemple de Test 1

Pour les CS et les agents d'ensimage obtenus dans les Exemples 1 à 5 et les Exemples Comparatifs 1 à 4, on mesure l'intégrité dans l'acétone, l'intégrité dans une secoueuse à peinture, la solubilité et le degré de

dilatation, conformément aux procédés de mesure décrits ci-dessus, et on mesure l'intégrité, etc, des CS. Les résultats sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1

	Acétate de vinyle/uréthane (parties en masse)	Intégrité dans l'acétone (%)	Intégrité dans une secoueuse à peinture (%)	Solubilité (%)	Degré de dilatation
Ex. 1	3,4/3,4	10	0,4	15	1,8
Ex. 2	3,4/3,4	10	0,1	18	1,4
Ex. 3	4,4/2,4	15	0,8	21	2,0
Ex. 4	2,4/4,4	5	0,3	11	1,7
Ex. 5	3,4/3,4	5	0,1	5	1,4
Ex. Comp. 1	0/6,8	1	0,0	1	1,5
Ex. Comp. 2	6,8/0	35	7,6	30	3,0
Ex. Comp. 3	0,6/6,2	10	0,5	2	1,7
Ex. Comp. 4	6,2/0,6	25	7,2	27	2,9

D'après les résultats des Exemples 1 à 5 dans le Tableau 1, chacun des critères évalués entre dans la plage préférée prescrite dans la présente invention. Cependant, dans l'Exemple Comparatif 1, la solubilité est aussi faible que 1 %. En outre, dans l'Exemple Comparatif 2, tous les critères évalués s'écartent des plages préférées prescrites dans la présente invention. Dans l'Exemple Comparatif 3, la solubilité s'écarte de la plage préférée, et dans l'Exemple Comparatif 4, l'intégrité dans une secouuse à peinture, la solubilité et le degré de dilatation s'écartent des plages prescrites dans la présente invention.

Exemple de Test 2

En utilisant les produits moulés d'un BMC obtenus dans les Exemples 1 à 5 et les Exemples Comparatifs 1 à 6, on prépare des éprouvettes, et on mesure la résistance à la flexion et la résistance aux chocs sur barreau entaillé conformément aux méthodes de test de la norme JIS K6911. En outre, on moule par moulage par injection dix feuilles plates de 900 cm², et on applique en revêtement un matériau de revêtement acrylique servant de matériau de revêtement d'apprêt, sur une épaisseur de 15 µm, puis on durcit à 180°C pendant 60 minutes, et on réalise un dépôt d'aluminium en phase vapeur, après quoi on compte le nombre de défauts d'aspect comme étant le nombre de renflements, pour évaluer le lissé de surface par le test de renflement. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2

	Acétate de vinyle/uréthane (parties en masse)	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance aux chocs Izod (J/m)	Résistance aux chocs Charpy (kJ/m ²)	Nombre de renflements (nombre)
Ex. 1	3,4/3,4	76	74	7,2	0
Ex. 2	3,4/3,4	70	68	7,0	0
Ex. 3	4,4/2,4	75	72	6,9	0
Ex. 4	2,4/4,4	71	78	7,3	0
Ex. 5	3,4/3,4	62	70	6,8	0
Ex. Comp. 1	0/6,8	58	90	8,0	1,8
Ex. Comp. 2	6,8/0	73	56	6,2	2,5
Ex. Comp. 3	0,6/6,2	63	82	7,5	0,9
Ex. Comp. 4	6,2/0,6	73	58	6,7	2,1
Ex. Comp. 5	3,4/3,4	70	45	4,8	0
Ex. Comp. 6	3,4/3,4	73	108	10,2	1,9

D'après les résultats du Tableau 2, il est évident que, dans les Exemples 1 à 5, aucune bulle d'air ne s'est formée, et le lissé de surface est excellent, tandis que dans les Exemples Comparatifs 1 à 4 et 6, le lissé de surface est médiocre. En outre, par comparaison avec les Exemples 1 à 5, dans les Exemples Comparatifs 1 à 3, la résistance à la flexion est médiocre, et dans les Exemples Comparatifs 2, 4 et 5, la résistance aux chocs est médiocre, et donc il est évident que l'on ne peut pas obtenir un produit moulé ayant une résistance mécanique adéquate.

Comme décrit dans ce qui précède, par utilisation des CS de la présente invention, il est possible d'obtenir un produit moulé dont la surface est exempte de formation de bulles d'air, même à une température élevée, ce produit présentant également une excellente résistance mécanique, quand il est sous la forme d'un produit moulé d'un BMC contenant une résine de polyester insaturé à titre de matrice. Par conséquent, le produit de moulage de la présente invention peut être utilisé de manière appropriée, par exemple, en tant que produit moulé comme un miroir réfléchissant pour lampes, qui peut être exposé à une température élevée après moulage.

La description complète de la demande de brevet japonais N° 2001-324777, déposée le 23 octobre 2001, y compris la description, les revendications et le résumé, est incorporée ici par référence dans sa totalité.

REVENDICATIONS

1. Fils de base coupés comprenant un agent d'ensimage imprégnant des fils de base de verre coupés, à utiliser pour un produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé, caractérisés en ce que l'agent d'ensimage comprend une résine d'uréthane, une résine d'acétate de vinyle et un agent de couplage silane, et en ce que le rapport en masse de la résine d'uréthane à la résine d'acétate de vinyle est de 30/70 à 70/30.
- 10 2. Fils de base coupés selon la revendication 1, caractérisés en ce que la résine d'uréthane comprend un composant isocyanate et un composant polyol, à titre de composants principaux, et en ce que le composant isocyanate contient au moins un élément choisi dans l'ensemble constitué par le dicyclohexylméthane-4,4-diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate et le tolylène diisocyanate, et le composant polyol contient au moins un élément choisi dans l'ensemble constitué par un polyester polyol fait d'un polybutylène adipate ou d'un polyhexaméthylène adipate, et un polyéther polyol fait d'un polyoxypropylène polyol ou d'un polyoxybutylène polyol.
- 15 3. Fils de base coupés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que la résine d'acétate de vinyle contient des groupes silanol.
- 20 4. Fils de base coupés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que l'agent de couplage silane est du type amino et/ou du type acrylique.
- 25 5. Fils de base coupés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que, dans un test de solubilité de l'agent d'ensimage, la proportion de la masse de l'agent d'ensimage après son immersion dans un monomère de styrène pendant 60 minutes, à la masse de l'agent d'ensimage avant immersion, est de 3 à 25 %.
- 30 35 6. Fils de base coupés selon l'une quelconque des

revendications 1 à 5, caractérisés en ce que, dans un test de dilatation de l'agent d'ensimage, la longueur d'un film de l'agent d'ensimage ayant un rapport d'aspect de 4/1 après son immersion dans un monomère de styrène pendant 60 minutes, est égale à 1,5 à 2,5 fois la longueur dans la direction longitudinale du film avant l'immersion.

7. Fils de base coupés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que, dans un test d'intégrité de fil de base, la proportion de 10 l'augmentation de leur volume après leur immersion et leur agitation dans de l'acétone pendant 250 secondes, au volume avant l'immersion ne dépasse pas 30 %.

8. Fils de base coupés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que, dans un test 15 d'intégrité de fil de base, la masse de peluche restant sur un tamis ayant des ouvertures de 4 mm après leur agitation avec des billes d'acier dans un secoueur à peinture pendant 5 minutes, ne dépasse pas 1 %, par rapport à la quantité des fils de base coupés introduits.

20 9. Produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé, caractérisé en ce qu'il est moulé par utilisation des fils de base coupés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, et en ce qu'il comprend 100 parties en masse d'une résine formant matrice 25 contenant une résine de polyester insaturé à titre de composant principal, et de 30 à 150 parties en masse des fils de base coupés.

10. Produit moulé d'un BMC de résine de polyester insaturé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, 30 dans un test de renflement, le nombre de renflements à sa surface est de zéro quand la surface dudit produit moulé est revêtue d'un apprêt, opération suivie d'un chauffage pendant 60 minutes dans une atmosphère à 180°C.

11. Produit moulé d'un BMC de résine de polyester 35 insaturé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce

qu'il s'agit d'un produit moulé obtenu par moulage par injection, et en ce qu'il est destiné à être utilisé pour un miroir réfléchissant pour lampes.

12. Produit moulé d'un BMC de résine de polyester
5 insaturé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que, dans le test de résistance à la flexion et de résistance aux chocs Izod tel que stipulé dans la norme JIS K6911, la résistance à la flexion est d'au moins 65 MPa, et la résistance aux chocs Izod sur 10 barreau entaillé est d'au moins 60 J/m.

Emira Tadic

From: Soulevant, Joelle [joelle.soulevant@saint-gobain.com]
Sent: Thursday, July 27, 2006 5:17 AM
To: Norman F. Oblon
Subject: 3671-06 - PaC4 2003108 PCT/US - Cited documents PART 1/3
Importance: High

SAINT-GOBAIN RECHERCHE

Industrial Property Department

Letter ref. PaC/JS 3671-06 - 1/3

Addresse : OBLON - U.S.A. - noblon@oblon.com.

Your ref.: 292626US-3329-1247-0-PCT

Our ref.: PaC4 2003108 PCT/US

Re.: New U.S. PCT Application based on PCT/FR04/50638.

Dear Sirs,

We are pleased to provide you with a copy of the references cited in the International Search Report :

<<WO9509133(A1).pdf>>

Please, ACKNOWLEDGE RECEIPT of this sending by e mail (joelle.soulevant@saint-gobain.com) of fax (33 1 48 34 66 96).

Very truly yours

Joëlle SOULEVANT

p/o Patricia CHOSSON

SAINT-GOBAIN RECHERCHE

39 Quai Lucien Lefranc - 93300 AUBERVILLIERS

Tél. 01 48 39 59 50 - Fax 01 48 34 66 96

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.